

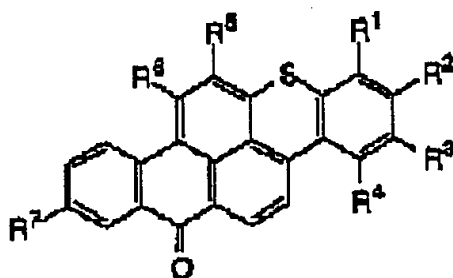
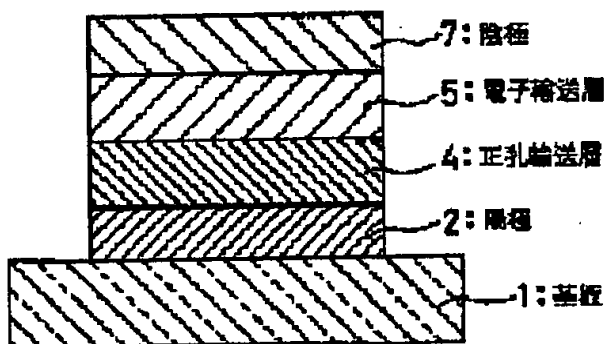
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT  
MITSUBISHI CHEM CORP

Inventor(s): SATO YOSHIHARU OGATA TOMOYUKI ; MURATA YUKICHI

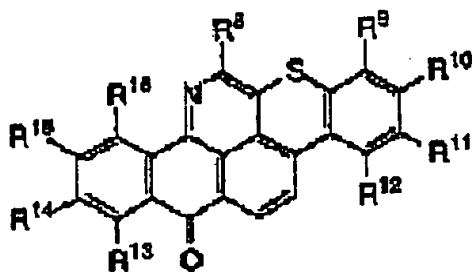
Application No. 09118107, Filed 19970508, Published 19981117

**Abstract:** PROBLEM TO BE SOLVED: To stably emit the light of white color with excellent color pureness and high light emitting efficiency by forming an element of a positive hole transporting layer which includes a benzothioxanthene (^) derivative or an azabenzothioxanthene (^) derivative, and an electron transporting layer.

**SOLUTION:** A positive hole transporting layer 4 includes at least one kind of compound selected among a group of benzothioxanthene (^) derivative expressed with a formula I and azabenzothioxanthene (^) derivative expressed with a formula II, and an electron transporting layer 5 is mainly composed of a material having the fluorescent maximum of wave length shorter than 500 nm. In the formula I, II, R<sup>1</sup>-R<sup>16</sup> means each independent hydrogen atom, halogen atom, cyano group, nitro group, hydroxyl group, carboxyl group, alkyl group having a substituent or non-substituent group, alkyl group, aralkyl group, alkenyl group, amino group, amide group, alkoxyl group, alkocylcarbonyl group, aromatic group hydrocarbon or aromatic group heterocyclic group.



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-308278

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平9-118107

(22) 出願日 平成9年(1997)5月8日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 緒方 朋行

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 村田 勇吉

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

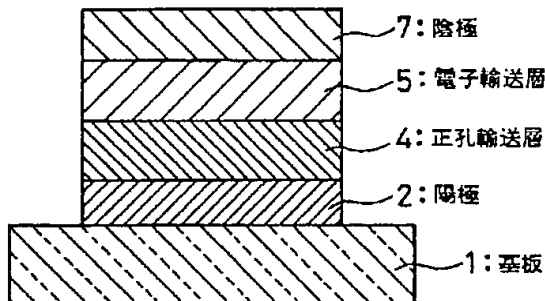
(74) 代理人 弁理士 重野 剛

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 白色発光を良好な色純度でかつ高発光効率で安定に発光させることができる有機電界発光素子を提供する。

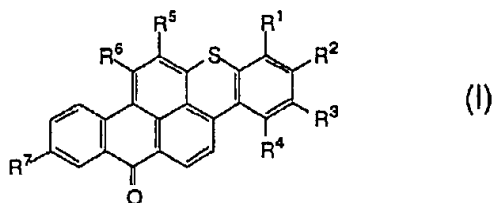
【解決手段】 基板1上に陽極2及び陰極7により挟持された正孔輸送層4及び電子輸送層5が形成された有機電界発光素子。正孔輸送層4は、特定のベンゾチオキサンテン誘導体又はアザベンゾチオキサンテン誘導体を含み、電子輸送層5は500nmより短波長の蛍光極大を有する材料で構成される。



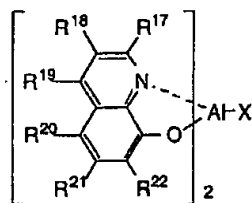
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層及び電子輸送層が形成された有機電界発光素子において、該正孔輸送層が下記一般式(I)で表されるベンゾチオキサテン誘導体及び下記一般式(II)で表されるアザベンゾチオキサテン誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、かつ、該電子輸送層が主として500nmより短波長の蛍光極大を有する材料で構成されることを特徴とする有機電界発光素子。

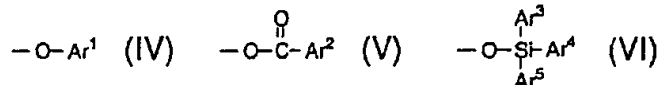
## 【化1】



(式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラールキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。)



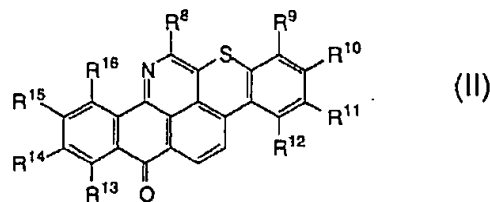
(式中、 $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラールキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド



(式中、 $\text{Ar}^1$ ,  $\text{Ar}^2$ ,  $\text{Ar}^3$ ,  $\text{Ar}^4$ ,  $\text{Ar}^5$  は、各々独立して置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。))

【請求項4】 前記電子輸送層を構成する材料が、下記

## 【化2】



(式中、 $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラールキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。)

【請求項2】 前記正孔輸送層を構成する材料が芳香族アミン化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 前記電子輸送層を構成する材料が、下記一般式(III)で表されるアルミニウム錯体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

## 【化3】

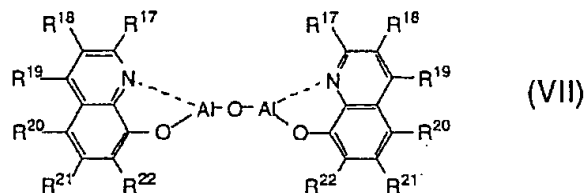
## (III)

基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。また、Xは以下に示す一般式(IV)、(V)又は(VI)で表される置換基である。

## 【化4】

一般式(VII)で表されるアルミニウム錯体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

## 【化5】



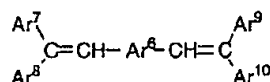
(VII)

(式中、 $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は

置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。)

【請求項5】 前記電子輸送層を構成する材料が、下記一般式(VIII)で表されるジスチリルアリーレン誘導体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【化6】



(VIII)

(式中、 $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ は、各々独立して置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る正孔輸送層と電子輸送層との組み合わせにより、電界をかけて白色光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーパしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(一般に50~1000Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い(一般に200V程度)、
  - 3) フルカラー化が困難(特に青色に問題がある)、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発( Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレ

ンビニレン)(Nature, 347巻, 539頁, 1990年他)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン](Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年他)、ポリ(3-アルキルチオフェン)(Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年他)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)の開発も行われている。

【0005】また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーパすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)等も行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子を用いて、多色又はフルカラー表示が可能な表示素子を作製するためには、2つの方法が考えられている。一つは、青色の光を発光させることのできる有機電界発光素子を励起光源として、緑及び赤の蛍光材料による蛍光変換を用いる方法である(Proc. 15th Int. Display Research Conference, 269頁, 1995年)。もう一つは、白色発光が可能な有機電界発光素子とカラーフィルタを組み合わせる方式である(特開平7-142169号公報)。

【0007】前者の青色発光と蛍光変換の組み合わせによる多色化、フルカラー化方式においては、青色有機電界発光素子の性能、特に、駆動時の寿命が問題となっている。これまでのところ、青色発光素子に関しては初期輝度100cd/m<sup>2</sup>で、8000時間の寿命が報告されている(Inorganic and Organic Electroluminescence/EL 96 Berlin, ed. R.H. Mauch and H.E. Gumlich, p.95, Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin)、蛍光変換によるロスや要求される実用輝度300cd/m<sup>2</sup>を考えると、寿命が不十分なのが現状である。

【0008】後者の白色有機電界発光素子とカラーフィルタを組み合わせる方式では、白色発光の色純度、発光効率が問題となっていた（第55回応用物理学会学術講演会講演予稿集、19p-H-6、992頁、1994年；第56回応用物理学会学術講演会講演予稿集、28p-V-7、1028頁、1995年）。白色発光に対しては、多色化、フルカラー化への要求以外に、白色発光そのものを表示光としたり、液晶ディスプレイ等のバックライトに使用するニーズもあり、その波及効果は大きいと言える。従って、表示素子の基本とでも言うべき白色発光に対しては、更なる改良検討が望まれていた。

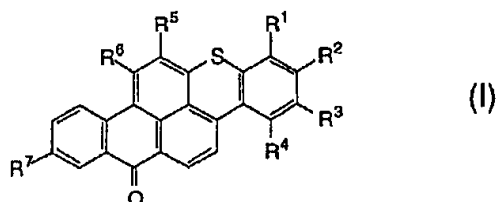
【0009】本発明は、上記実状に鑑みてなされたものであって、白色発光を良好な色純度でかつ高発光効率で安定に発光させることができる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された正孔輸送層及び電子輸送層が形成された有機電界発光素子において、該正孔輸送層が下記一般式（I）で表されるベンゾチオキサンテン誘導体及び下記一般式（II）で表されるアザベンゾチオキサンテン誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有し、かつ、該電子輸送層が主として500nmより短波長の蛍光極大を有する材料で構成されることを特徴とする。

【0011】

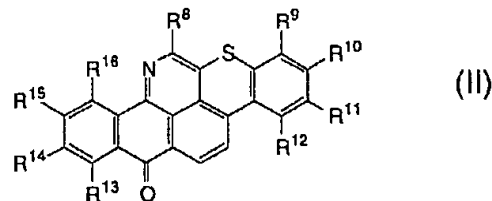
【化7】



【0012】（式中、 $R^1 \sim R^7$  は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラールキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。）

【0013】

【化8】



【0014】（式中、 $R^8 \sim R^{16}$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアラールキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいシクロアルキルオキシ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示す。）

上記特定の化合物を正孔輸送層にドーブし、特定の電子輸送層と組み合わせることにより、良好な白色発光を得ることができる。

【0015】即ち、上記一般式（I）及び（II）で表される化合物は溶液状態で波長570～650nmの領域で強い蛍光を示し、この化合物を正孔輸送層にドーブすることにより、正孔輸送層をオレンジ色から赤色の蛍光を示す層とすることができる。この正孔輸送層に、主として500nmより短波長の蛍光を発光する電子輸送層を組み合わせることで安定な白色発光を得ることができる。

【0016】本発明において、上記一般式（I）及び（II）で表される化合物は、ホスト材料にドーブされた場合、特に、発光効率が向上する。しかも、これらの化合物はホスト材料の薄膜状態を構造的に安定化することもでき、有機電界発光素子に長期に亘る安定性を与える。

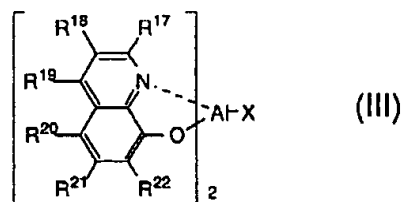
【0017】この場合、ホスト材料となる正孔輸送層の構成材料は、芳香族アミン化合物であることが好ましい。

【0018】また、本発明において、電子輸送層を構成する材料は、次の①～③が好適である。

【0019】① 下記一般式（III）で表されるアルミニウム錯体。

【0020】

【化9】



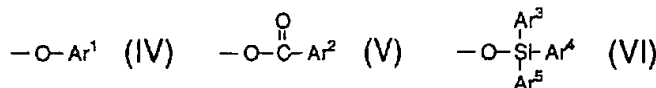
【0021】（式中、 $R^{17} \sim R^{22}$  は、各々独立して水素

原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有してい

てもよい芳香族複素環基を表す。また、Xは以下に示す一般式(IV)、(V)又は(VI)で表される置換基である。

【0022】

【化10】

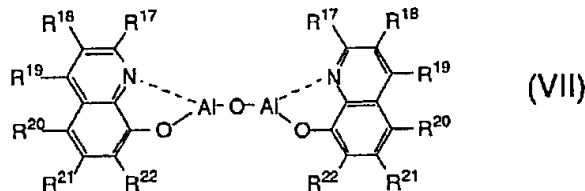


【0023】(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$ は、各々独立して置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。))

② 下記一般式(VII)で表されるアルミニウム錯体。

【0024】

【化11】

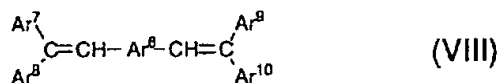


【0025】(式中、 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{22}$ は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。)

③ 下記一般式(VIII)で表されるジスチリルアリーレン誘導体。

【0026】

【化12】



【0027】(式中、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^{10}$ は、各々独立して置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。)

【0028】

【発明の実施の形態】以下に本発明の有機電界発光素子の実施の形態について説明する。

【0029】まず、本発明に係るベンゾチオキサンテン誘導体及びアザベンゾチオキサンテン誘導体について説明する。

【0030】前記一般式(I)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ としては好ましくは、水素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；シアノ基；ニトロ基；ヒドロキシル基；カルボキシル基；置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；置換基を有していてもよいベンジル基、フェネチル基等のアラルキル

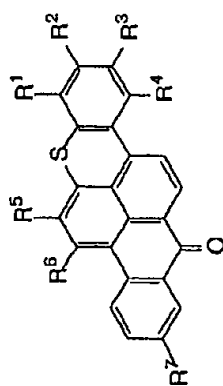
基；置換基を有していてもよい2-クロロアリル基等のアルケニル基；置換基を有していてもよいジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のアミノ基；置換基を有していてもよいアセタミド基等のアミド基；置換基を有していてもよいメトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシロキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；置換基を有していてもよいメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アセナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素基；置換基を有していてもよいチエニル基、カルバゾル基、インドリル基、フリル基等の芳香族複素環基等を示す。これらに置換する置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；メトキシ基等の低級アルコキシ基；フェノキシ基、トリオキシ基等のアリーロキシ基；ベンジルオキシ基等のアリーラルコキシ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；ジメチルアミノ基等の置換アミノ基等が挙げられる。特に好ましくは、水素原子、塩素原子等のハロゲン原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基が選ばれる。

【0031】これらのベンゾチオキサンテン誘導体の合成法は、例えば、特公昭44-24910号公報やDyes and Pigments(3巻, 59頁, 1982年)等々に示されている。

【0032】一般式(I)で表されるベンゾチオキサンテン誘導体の好ましい具体例を以下の表1、表2に示すが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0033】





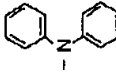
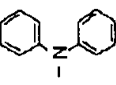


【表1】



番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
(1)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(2)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-Br
(3)	-H	-CN	-H	-H	-H	-H	-H
(4)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-NO <sub>2</sub>
(5)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-OH
(6)	-H	-COOH	-H	-H	-H	-H	-H
(7)	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H
(8)	-H	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H
(9)	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H
(10)	-H	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H
(11)	-H	-H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	-H	-H	-H
(12)	-H	-H	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H
(13)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>

【表2】

【0034】

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>
(14)	H	H		H	H	H	H
(15)	H	H	H	H	H	H	
(16)	H	H	H	H	H	H	
(17)	H	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H
(18)	H	H	-COOCH <sub>3</sub>	H	H	H	H
(19)	H	H	-NHCOCH <sub>3</sub>	H	H	H	H
(20)	H		H	H	H	H	H
(21)	H	H		H	H	H	H
(22)	H	H	H	H	H	H	
(23)	H	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
(24)	H		H	H	H	H	H
(25)	H	H		H	H	H	H

【0035】前記一般式(II)において、R<sup>8</sup>～R<sup>16</sup>としては好ましくは、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ニトロ基、水酸基或いは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～6のシクロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等炭素数3～6のシクロアルキルオキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～

6のアルコキシカルボニル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；フェニル基、ナフチル基、アセナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素基；チエニル基、カルバゾル基、インドリル基、フリル基等の芳香族複素環基等を示す。これらに置換する置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；メトキシ基等の低級アルコキシ基；フェノキシ基、トリオキシ基等のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基等のアリールアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等の置換アミノ基等が挙げられる。特に好ましくは、水素原



子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～6のシクロアルキルオキシ基、炭素数1～12の置換アミノ基が選ばれる。

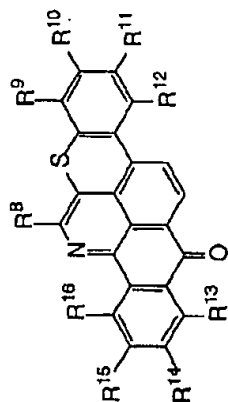
【0036】これらのアザベンゾチオキサンテン誘導体の合成法は、例えば、Dyes and Pigments (3巻, 59頁,

1982年) に示されている。

【0037】一般式(II)で表されるアザベンゾチオキサンテン誘導体の具体例を以下の表3から表5に示すが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0038】

【表3】



番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>16</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>16</sup>
(26)	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
(27)	H	H	H	H	H	H	H	Br	H	H
(28)	H	H	H	H	CN	H	H	H	H	H
(29)	H	H	H	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H
(30)	H	H	H	H	H	H	H	OH	H	H
(31)	H	H	H	COOH	H	H	H	H	H	H
(32)	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H
(33)	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(34)	Br	H	H	H	H	H	H	H	H	H
(35)	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H
(36)	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
(37)	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(38)	H	H	H	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H




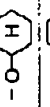

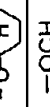

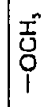
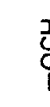


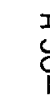


【0039】

【表4】

番号	R <sup>9</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>15</sup>
(39)	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(40)	-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(41)	-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(42)	-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H
(43)	-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(44)	-H	-H	-H	-H	-COOCH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(45)	-H	-H	-H	-H	-NHCOCH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(46)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(47)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(48)	-H	-H	-H	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(49)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(50)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

【0040】

【表5】

番号	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>16</sup>
(51)		H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
(52)		H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(53)		H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H
(54)		H		H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(55)		H	H		H	H	H	H	H
(56)		H	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(57)		H	H	NHCOCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
(58)		H	H		H	H	H	H	H
(59)		H	H	H	H	H		H	H
(60)		H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H

【0041】以下に本発明の有機電界発光素子の構成について、図面を参照しながら説明する。

【0042】図1～3は本発明の有機電界発光素子の実施の形態を示す模式的な断面図であり、1は基板、2は陽極、3は陽極バッファ層、4は正孔輸送層、5は電子輸送層、6は電子注入層、7は陰極を各々表わす。

【0043】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。即ち、基板のガスバリア性が低

すぎると、基板を通過する外気からの水分や酸素により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の一方の面もしくは両面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0044】基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は正孔輸送層4への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、

スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる (Appl. Phys. Lett., 60 巻, 2711頁, 1992 年)。陽極2は異なる物質よりなる積層構造とすることも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は、陽極2は基板1と同一でもよい。また、更に上記陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0045】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極2からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることである。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、ガラス転移温度 $T_g$ として70℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0046】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジ-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミノユニットを連結した芳香族ジアミン化合物 (特開昭59-194393号公報)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン (特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン (米国特許第4,923,774号)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン (米国特許第4,764,625号)、 $\alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル- $\alpha, \alpha'$ -ビス(4-ジ-トリルアミノフェニル)-p-キシレン (特開平3-269084号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体 (特開平4-129271号公報)、ヒレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物 (特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミノユニットを連結した芳香族ジアミン (特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン (特開平4-290851号公報)、チオフエン基で芳香族3級アミノユ

ニットを連結したもの (特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン (特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物 (特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの (特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物 (特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル (特開平5-320634号公報)、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体 (特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン (特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体 (特開平7-252474号公報)、ヒドラゾン化合物 (特開平2-311591号公報)、シラザン化合物 (米国特許第4,950,950号公報)、シラナミン誘導体 (特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体 (特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、2種以上を混合して用いてもよい。

【0047】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン (Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリフォスファゼン (特開平5-310949号公報)、ポリアミド (特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン (特開平7-53953号公報)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子 (特開平4-133065号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子 (Synthetic Metals, 55-57 巻, 4163頁, 1993年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969 頁, 1983年) 等の高分子材料が挙げられる。

【0048】本発明においては、正孔輸送層4に前記一般式(I)で表されるベンゾチオキサンテン誘導体又は前記一般式(II)で表されるアザベンゾチオキサンテン誘導体から選ばれる1種又は2種以上の化合物をドーブすることで、正孔輸送層4を、オレンジ色から赤色の発光を示す層とする。この化合物は、溶液状態で波長570~650nmの波長領域で強い蛍光を示し、特に、ホスト材料にドーブされた場合、素子の発光効率を向上させることができ、しかも、ホスト材料の薄膜状態を構造的に安定化することができ、有機電界発光素子に長期に亘る安定性を与えることが可能となる。

【0049】従って、ホスト材料として、本発明に係るベンゾチオキサンテン誘導体又はアザベンゾチオキサンテン誘導体を安定に保持する点において、正孔輸送層4を形成する正孔輸送材料としては、前述の化合物のうち、特に芳香族アミン化合物が好適である。

【0050】正孔輸送層4は、塗布法或いは真空蒸着法により例えば次のようにして前記陽極2上に積層成膜することにより形成される。

【0051】塗布の場合は、正孔輸送材料の1種又は2種以上と、前記一般式(I)又は(II)で表される化

物、更に必要により、正孔のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加して溶解させて塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0052】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、前記一般式(I)又は(II)で表される化合物を別のルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-6}$ Torr程度にまで排気した後、各々のルツボを同時に加熱して蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一のルツボを用いて蒸発させてもよい。

【0053】なお、前記一般式(I)又は(II)で表される化合物が、正孔輸送層4にドーブされる領域は正孔輸送層4の全体であってもその一部分であってもよい。また、これらの化合物が正孔輸送層4のホスト材料に対してドーブされる量は $10^{-3}$ ~10重量%が好ましい。

【0054】正孔輸送層4の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。このように薄膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0055】本発明においては、陽極2と正孔輸送層4のコンタクトを向上させるために、図3に示すように、陽極バッファ層3を設けることが考えられる。この場合、陽極バッファ層3に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300°C以上、ガラス転移温度 $T_g$ としては100°C以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。このような条件を満たすために、従来、陽極バッファ層3の材料としてボルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、スターバスト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ヒドラゾン化合物(特開平4-320483号公報)、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体(特開平4-220995号公報)、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-p-トリルアニリン(特開平3-111485号公報)、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン(特開平4-145192号公報)、ポリアニリン( Appl. Phys. Lett., 64 巻, 1245 頁, 1994年参照)等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜(特開平8-31573号公報)や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物(第43回応用物理学関係連合講演会, 27a-SY-9, 1996年)が報告されている。

【0056】これらのうち、陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ボルフィリン化合物又はフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

【0057】ボルフィン

5,10,15,20- テトラフェニル-21H,23H- ボルフィン

5,10,15,20- テトラフェニル-21H,23H- ボルフィンコバルト(II)

5,10,15,20- テトラフェニル-21H,23H- ボルフィン銅(II)

5,10,15,20- テトラフェニル-21H,23H- ボルフィン亜鉛(II)

5,10,15,20- テトラフェニル-21H,23H- ボルフィンバナジウム(IV) オキシド

5,10,15,20- テトラ(4-ピリジル)-21H,23H- ボルフィン

29H,31H-フタロシアニン

銅(II) フタロシアニン

亜鉛(II) フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅(II) 4,4',4'',4'''-テトラアザ-29H,31H- フタロシアニン

陽極バッファ層3も、正孔輸送層4と同様にして薄膜形成可能であるが、陽極バッファ層材料が無機物の場合には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法による成膜も可能である。

【0058】このようにして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは10~50nmである。

【0059】正孔輸送層4の上には電子輸送層5が設けられる。電子輸送層5は、電界を与えられた電極間において陰極7からの電子を効率よく正孔輸送層4の方向に輸送することができる化合物より形成される。

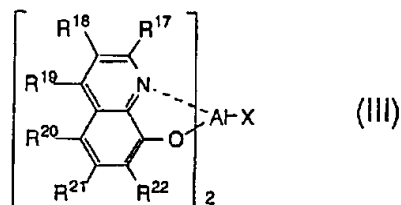
【0060】電子輸送層5に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極7からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、更に安定性に優れたトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。また、本発明では、前述の正孔輸送層4のオレンジから赤色領域の発光と組み合わせて白色発光を達成するために、電子輸送層5は主として500nmより短波長の蛍光を発光する材料よりなることが必要である。

【0061】このような条件を満たす材料としては、以下の一般式(III)、(VII)、(VIII)で表される化

化合物が挙げられる。

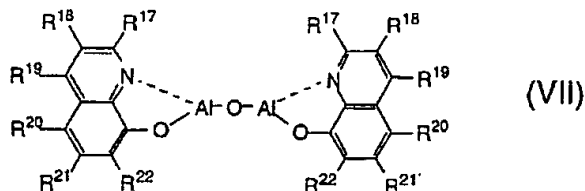
【0062】

【化13】



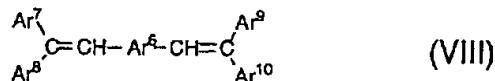
【0063】

【化14】



【0064】

【化15】

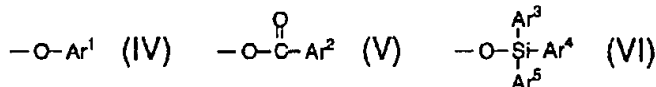


【0065】前記一般式(III)は混合配位子型のアルミニウム錯体を表し、式中、 $R^{17} \sim R^{22}$ としては、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシシル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよいアミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、各々のRは同一でも異

なるものであってもよい。Xとしては、下記一般式(I)～(VI)で表される置換基から選ばれるが、下記一般式中、 $Ar^1 \sim Ar^5$ は各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、好ましくは、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、チエニル基、ピリジル基等が挙げられる。

【0066】

【化16】



【0067】前記アルミニウム混合配位子錯体の具体例としては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシラノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリス(4,4-ビフェニル)シラノラト)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パ

-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシラノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリス(4,4-ビフェニル)シラノラト)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パ

ラーフェニルフェノラト) アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メターフェニルフェノラト) アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト) アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト) アルミニウム、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト) アルミニウム、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム等が挙げられる。特に好ましくは、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシラノラト) アルミニウムが挙げられる。

【0068】前記一般式(VII)は8-ヒドロキシキノリン誘導体を配位子とするアルミニウム二核錯体を表し、式中、 $R^{17} \sim R^{22}$ は前記一般式(III)と同様の置換基を表す。

【0069】前記アルミニウム二核錯体の具体例としては、ビス(2-メチル-8-キノラト)アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(2-メチル-8-キノリラト)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノラト)アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(2,4-ジメチル-8-キノリラト)アルミニウム、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(5-クロロ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(5-クロロ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム等が挙げられる。特に好ましくは、ビス(2-メチル-8-キノラト)アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(2-メチル-8-キノリラト)アルミニウムが挙げられる。

【0070】前記一般式(VIII)はジスチリルアリーレン誘導体を表し、式中、 $Ar^6 \sim Ar^{10}$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表し、単一置換されていても、複数置換されていてもよい。

【0071】各々の $Ar$ は同一でも異なるものであってもよい。 $Ar^6$ の好ましい例としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基等の2価

の芳香族環基、又は、チオフェン、キノリン、キナゾリン、フェナントロリン等の複素環基の2価の残基が挙げられる。 $Ar^7 \sim Ar^{10}$ としては、好ましくは、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等の芳香族環基、チエニル基、ピリジル基、カルバゾリル基等の芳香族複素環基が挙げられる。

【0072】前記ジスチリルアリーレン誘導体の好ましい具体例としては、例えば、4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル等、特開平4-332723号公報に記載の誘導体等が挙げられる。

【0073】電子輸送層5の膜厚は、通常、10~200 nm、好ましくは30~100 nmである。電子輸送層5も正孔輸送層4と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0074】電子輸送層5にも、正孔輸送層4と同様にして蛍光色素をドーピングすることにより特性を向上させることができる。この目的のために用いられる蛍光色素としては、ペリレン及びその誘導体、クマリン誘導体、アントラセン誘導体等の分散状態で450~500nmに蛍光極大波長を有する化合物が挙げられる。ホスト材料としての電子輸送材料に対してこれらの蛍光色素がドーピングされる量は、 $10^{-3} \sim 10$ 重量%が好ましい。

【0075】有機電界発光素子の発光効率を更に向上させる方法として、図2、3に示す如く、電子輸送層5の上に更に電子注入層6を積層することもできる。この電子注入層6に用いられる化合物には、陰極7からの電子注入が容易で、電子の輸送能力が更に大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、既に電子輸送層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体( Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年他)やそれらをポリメタクリル酸メチル(PMMA)等の樹脂に分散した系( Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-tert-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジミナ( Phys. Stat. Sol. (a), 142巻, 489頁, 1994年)、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。

【0076】電子注入層6の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0077】陰極7は、電子輸送層5又は電子注入層6に電子を注入する役割を果たす。陰極7として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す上

で有効である。この目的のために、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属層が積層形成される。

【0078】陰極7と電子輸送層5又は電子注入層6のコンタクトを向上させるために、両者の間に界面層を設けてもよい。この界面層に用いられる化合物としては、芳香族ジアミン化合物（特開平6-267658号公報）、キナクリドン化合物（特開平6-330031号公報）、ナフタセン誘導体（特開平6-330032号公報）、有機シリコン化合物（特開平6-325871号公報）、有機リン化合物（特開平5-325872号公報）、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物（特開平8-60144号公報）、N-ビニルカルバゾール重合体（特開平8-60145号公報）等が例示できる。

【0079】界面層の膜厚は、通常、2～100nm、好ましくは5～30nmである。

【0080】界面層を設ける代わりに、電子輸送層及び電子注入層の陰極界面近傍に上記界面層の材料を50重量%以上含む領域を設けてもよい。

【0081】図1～3は、本発明で採用される素子構造の一例を示すものであって、本発明は何ら図示のものに限定されるものではない。例えば、図1とは逆の構造、即ち基板上に陰極7、電子輸送層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2、図3に示したものについても、前記各構成層を逆の構造に積層することも可能である。

【0082】本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

【0083】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0084】実施例1

図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

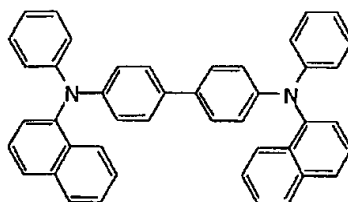
【0085】ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を120nm堆積したもの（ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗 $15\Omega$ ）を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr（約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa）以下

になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【0086】上記装置内に配置されたセラミックルツボに入れた、以下に示す、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（H-1）と別のルツボに入れた表1のベンゾチオキサンテン化合物（12）を、ルツボの周囲のタantal線ヒーターで加熱して2元同時蒸着法により薄膜形成を行った。この時のホスト化合物（H-1）のルツボの温度は、250～260℃の範囲で制御し、化合物（12）のルツボ温度は240～250℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度 $1.7 \times 10^{-6}$ Torr（約 $2.3 \times 10^{-4}$ Pa）、ホスト化合物（H-1）の蒸着速度を0.2～0.3nm/秒として、化合物（12）が0.5重量%ホスト化合物（H-1）に対してドーパされた膜厚60nmの正孔輸送層4を得た。

【0087】

【化17】

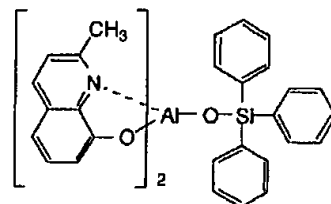


(H-1)

【0088】引き続き、電子輸送層5の材料として、以下の構造式に示す、蛍光極大波長として480nmを有する混合配位子型のアルミニウム錯体（E-1）を用いて、ドーパ色素を用いない他は正孔輸送層4と同様にして蒸着を行った。この時のルツボ温度は180～190℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.8 \times 10^{-6}$ Torr（約 $2.4 \times 10^{-4}$ Pa）、蒸着速度を0.2～0.4nm/秒として、膜厚45nmの電子輸送層5を得た。

【0089】

【化18】



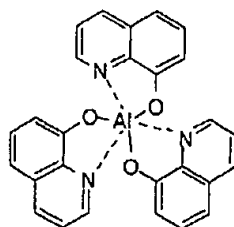
(E-1)

【0090】更に続いて、電子注入層6の材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体（E-2）を用いて電子輸送層5と同様にして蒸着を行った。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のルツボ温度は290～300℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $1.8 \times 10^{-6}$ Torr（約 $2.4 \times 10^{-4}$ Pa）、蒸着速度は0.2～0.4nm/秒で、膜厚30nmの電子注入層6を形成した。

【0091】

【化19】





(E-2)

【0092】なお、上記の正孔輸送層4、電子輸送層5及び電子注入層6を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0093】ここで、電子注入層6までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して各有機層の成膜の場合と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。続いて、陰極7として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚80nmとなるように蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度 $1 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa)、マグネシウムの蒸着速度0.4 ~ 0.6nm /秒で行った。また、マグネシウムと銀の原子比は10:1.4とした。

【0094】以上のマグネシウム・銀合金の陰極7の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0095】以上のようにして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。

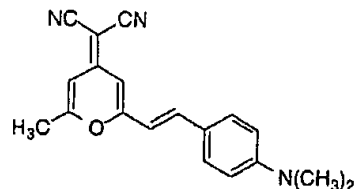
【0096】この素子に直流電圧を順方向に印加して発光特性を測定したところ、12Vで250mA /cm<sup>2</sup>の電流密度で電流が流れ、発光輝度は7000cd/m<sup>2</sup>が得られた。100cd/m<sup>2</sup>での発光効率は1.1[ルーメン/W]であった。この時の発光スペクトルを図4に示す。このスペクトルから計算されるCIE色度座標値は、 $x=0.35$ 、 $y=0.37$ と色純度の高い白色発光であり、100~1000cd/m<sup>2</sup>の輝度範囲でスペクトル形状は変わらなかった。

【0097】比較例1

正孔輸送層4にベンゾチオキサンテン化合物(12)の代わりに、以下の構造式に示す、蛍光極大波長630nmを有するオレンジ色色素(DCM1)を用いた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光スペクトルを図4に示すが、青色発光のみ観測され、DCM1からのオレンジ色発光は得られず、CIE色度座標も、 $x=0.21$ 、 $y=0.31$ と白色からはずれた青緑色発光であり、正孔輸送層4に何もドーブしない場合と変わらなかった。

【0098】

【化20】



【0099】比較例2

電子輸送層5として、アルミニウム混合配位子錯体(E-1)の代わりに、蛍光極大波長として520nmを有するアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E-2)を用いた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光スペクトルから得られたCIE色度座標値は、 $x=0.48$ 、 $y=0.48$ と黄色発光を示し、白色発光は得られなかった。

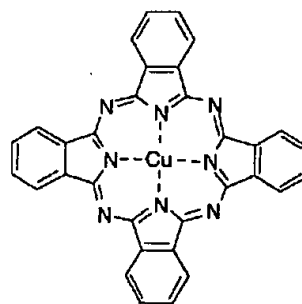
【0100】実施例2

図3に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0101】実施例1と同様にして作製したITOガラス基板上に、前記装置内に配置されたモリブデンボートに入れた以下の構造式に示す銅フタロシアニン(H-2)(結晶形はβ型)を加熱して蒸着を行った。真空度 $4 \times 10^{-6}$  Torr (約 $5.3 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度0.1 ~ 0.2nm /秒で蒸着を行ない、膜厚20nmの陽極バッファ層3を得た。

【0102】

【化21】

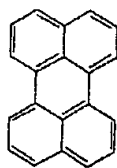


(H-2)

【0103】次に、実施例1と同様にして、陽極バッファ層3の上に、正孔輸送材料(H-1)にベンゾチオキサンテン化合物(12)を2.3重量%をドーブした膜厚60nmの正孔輸送層4を形成した。引続き、アルミニウム混合配位子錯体(E-1)をホスト化合物として、以下の構造式に示す、蛍光極大波長470nmを有するペリレンを0.8重量%ドーブした電子輸送層5を膜厚45nmで積層した。その後、電子注入層6を実施例1と同様にして形成した後、陰極7を形成して素子を完成させた。

【0104】

【化22】



【0105】この素子に直流電圧を順方向に印加して発光特性を測定したところ、最大発光輝度は $3000\text{cd}/\text{m}^2$ が得られ、 $100\text{cd}/\text{m}^2$ での発光効率は $0.5(\text{ルーメン}/\text{W})$ であった。この時の発光スペクトルを図5に示す。このスペクトルから計算されるCIE色度座標値は、 $x=0.34$ 、 $y=0.33$ と色純度の高い白色発光が得られた。

#### 【0106】実施例3

正孔輸送層4に、ベンゾチオキサンテン化合物(12)の代わりに、表4に示したアザベンゾチオキサンテン化合物(40)を1.9重量%ドーパした他は実施例2と同様にして、図3に示す構造を有する素子を作製した。

【0107】この素子に直流電圧を順方向に印加したときの発光スペクトルからCIE色度座標を求めたところ、 $x=0.33$ 、 $y=0.26$ の白色発光が得られた。

#### 【0108】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機電界発光素子によれば、特定のベンゾチオキサンテン誘導体又はアザベンゾチオキサンテン誘導体を含有する正孔輸送層と、 $500\text{nm}$ 未満の発光波長を示す電子輸送層との組み合わせで、色純度が高く、発光スペクトルの安定した白色発光素子が提供される。

【0109】従って、本発明による有機電界発光素子は多色又はフルカラー表示が可能なフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示した模式的断面図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式的断面図である。

【図3】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式的断面図である。

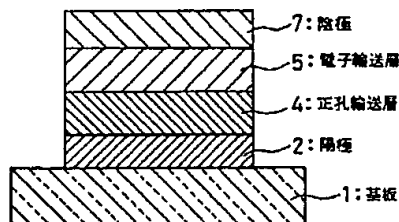
【図4】実施例1及び比較例1における有機電界発光素子の発光スペクトルを示すグラフである。

【図5】実施例2における有機電界発光素子の発光スペクトルを示すグラフである。

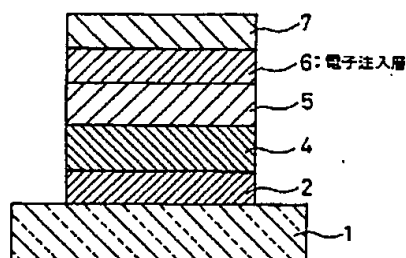
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 電子輸送層
- 6 電子注入層
- 7 陰極

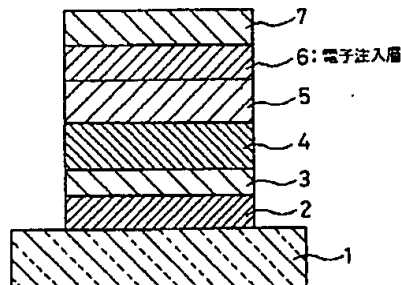
【図1】



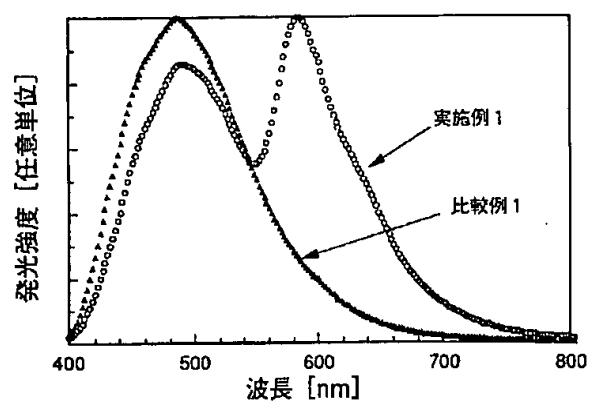
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

